

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307776
(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.CI. H01M 10/40
C08F290/00
C08J 5/18
C08K 3/10
C08K 5/00
C08K 5/17
C08K 5/50
C08L101/06

(21)Application number : 2000-119182 (71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD
(22)Date of filing : 20.04.2000 (72)Inventor : MORI SATORU
YOKOSHIMA MINORU

(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND METHOD OF PRODUCING POLYMER BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte having good film strength, high ion conductivity and improved workability for preventing the leakage of a liquid.

SOLUTION: The method of preparing the solid polymer electrolyte comprises curing a solid polymer electrolyte resin composition containing a polymer (A) having one or more (meth) acryloyl group in each molecule, oligomer (B), monomer (C) or two types or more of these selective mixture, a plasticizer (D), an electrolyte (E) and a thermal polymerization initiator (F), at a curing temperature higher than a ten-hour half-life temperature of the thermal polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-307776

(P2001-307776A)

(43)公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 10/40
C 08 F 290/00
C 08 J 5/18
C 08 K 3/10
5/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 01 M 10/40
C 08 F 290/00
C 08 J 5/18
C 08 K 3/10
5/00

B 4 F 0 7 1
4 J 0 0 2
4 J 0 2 7
5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-119182(P2000-119182)

(22)出願日

平成12年4月20日 (2000.4.20)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 森 哲

東京都北区志茂3-33-5 ブラザ赤羽203

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質及びポリマー電池の製造法

(57)【要約】

【課題】膜強度が良好でイオン伝導度が高く、液漏れ性のない加工性に優れた高分子固体電解質を提供する。

【解決手段】分子中に(メタ)アクリル基を1つ以上有するポリマー(A)、同じくオリゴマー(B)、同じくモノマー(C)又はこれらの任意の2種以上の混合物、可塑剤(D)、電解質(E)及び熱重合開始剤(F)を含有する高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化に際して、硬化温度が熱重合開始剤の10時間半減期温度以上であることを特徴とする高分子固体電解質の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】分子中に（メタ）アクリル基を1つ以上有するポリマー（A）、分子中に（メタ）アクリル基を1つ以上有するオリゴマー（B）、分子中に（メタ）アクリル基を1つ以上有するモノマー（C）又はこれらの任意の2種以上の混合物、可塑剤（D）、電解質（E）及び熱重合開始剤（F）を含有する高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化に際して、硬化温度が熱重合開始剤の10時間半減期温度以上であることを特徴とする高分子固体電解質の製造法。

【請求項 2】電解質（E）が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩及び遷移金属塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上である請求項1に記載の高分子固体電解質の製造法。

【請求項 3】請求項1ないし2のいずれか一項に記載の製造法で製造された高分子固体電解質。

【請求項 4】シート状である請求項3に記載の高分子固体電解質。

【請求項 5】請求項3または4に記載の高分子固体電解質を有するポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質の製造法及びポリマー電池に関する。更に詳しくは、本発明は、分子中に（メタ）アクリル基を1つ以上有するポリマー（A）、同じくオリゴマー（B）、同じくモノマー（C）又はこれらの任意の2種以上の混合物、可塑剤（D）、電解質（E）及び熱重合開始剤（F）を含有する樹脂組成物を硬化して得られる高分子固体電解質の製造法及びそれを用いたポリマー電池に関する。

【0002】従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の懼れがあること、電解液を含浸させるセパレーターが必要とされるので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対して、固体電解質を用いた製品はそのような問題がなく、また薄型化することも容易である。さらに固体電解質は耐熱性にも優れており、このものの使用は電池などの製品の作製工程においても有利である。

【0003】特に高分子を主成分とした固体電解質を使用したものは、無機物を使用したものに比較して、電池の柔軟性が増し、種々の形状に加工できるメリットがある。しかしながら、これまで検討されてきた高分子固体電解質は、そのイオン伝導度が低いため、取り出し電流が小さいという問題を残している。たとえばエビクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレンゴリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する方法（特開平2-235957

号）やポリエチレンゴリコールアクリレートの重合反応により架橋する方法（特開昭62-285954号）等が提案されているが、フィルムとした場合の強度がなく、支持体を必要とするという問題があり、フィルム強度、イオン伝導度、電極との密着性などのバランスにおいてさらに改良が望まれている。

【0004】さらに、近年、メモリーバックアップ電源などに、活性炭、カーボンブラックなどの比表面積の大きい炭素材料を分極性電極として、その間にイオン伝導性溶液を配置する電気二重層コンデンサーが多用されてきている。例えば特開昭63-244570号公報では、高電気伝導性を有するRb₂Cu₃I₃C₁₇を無機系固体電解質として用いるコンデンサが開示されている。また、「機能材料」1989年2月号33頁には、炭素系分極性電極と有機電解液を用いたコンデンサが記載されている。しかしながら、現在の電解質溶液を用いた電気二重層コンデンサでは、長時間の使用や高電圧が印加される場合などの異常時に、コンデンサの外部への液漏れなどが発生し易いために長期使用や信頼性に問題がある。一方、従来の無機系イオン伝導性物質は分解電圧が低く、出力電圧が低いという問題があった。

【0005】電池及びコンデンサにおける高分子固体電解質層は、イオン移動だけを担っており、薄くすればするほど電池及びコンデンサ全体の体積を薄くでき、電池、コンデンサのエネルギー密度を高くすることができる。また、高分子固体電解質層を薄くすれば、電池及びコンデンサの電気抵抗を低下でき、取り出し電流、充電電流を増加でき、電池のパワー密度を向上させることができる。また、イオン、特にアルカリ金属イオンの腐食が起こりにくく、サイクル寿命が改善される。従って、できるだけ膜強度が良好で、薄膜化できる高イオン伝導度の高分子固体電解質が望まれていた。

【0006】

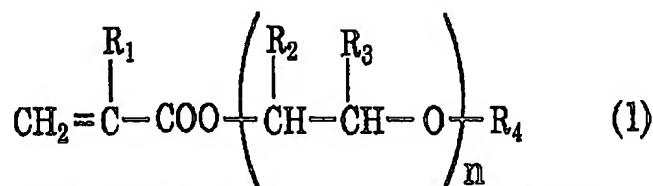
【発明が解決しようとする課題】本発明は、数10μm程度の薄膜とした場合にも支持体を必要としない強度を有し、室温、低温でのイオン伝導度が高く、加工性に優れ、液保持性の良好な高分子固体電解質用樹脂組成物及びそれを用いたポリマー電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の樹脂組成物と可塑剤及び電解質を含む組成物を特定の硬化条件で硬化することにより前記目的を達成できることを見い出した。さらに、この組成物を硬化して得られる高分子固体電解質を電池に用いることにより、上記イオン伝導度、膜強度、加工性及び液保持性等の問題が改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、（1）分子中に（メタ）アクリル基を1つ以上有するポリマー（A）、分子中に

(メタ) アクリル基を 1 つ以上有するオリゴマー (B)、分子中に (メタ) アクリル基を 1 つ以上有するモノマー (C) 又はこれらの任意の 2 種以上の混合物、可塑剤 (D)、電解質 (E) 及び熱重合開始剤 (F) を含有する高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化に際して、硬化温度が熱重合開始剤の 10 時間半減期温度以上であることを特徴とする高分子固体電解質の製造法、(2) 電解質 (E) が、アルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩及び遷移金属塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上である上記 (1) に記載の高分子固体電解質の製造法、(3) 上記 (1) ないし (2) のいずれか一項に記載の製造法で製造された高分子固体電解質、(4) シート状である上記 (3) に記載の高分子固体電解質、(5) 上記 (3) または (4) に記載の高分子固体電解質を有するポリマー電池、に関する。



【0012】(式 (1) 中 R_1 は水素、又はメチル基であり、 R_2 及び R_3 は両方が水素又は、一方が水素のとき、他方はメチル基であり、 R_4 は水素又は C₁ ~ C₆ のアルキル基であり、n は 2 ~ 50 の整数である) から選ばれる一種又は二種以上のエチレン性不飽和单量体と例えばグリジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイド等とのポリマー (A') に不飽和二重結合とカルボキシル基を 1 つずつ有する化合物 (例えば、(メタ) アクリル酸等) を反応させたポリマーが挙げられる。

【0013】式 (1) の化合物の具体例としては、例えばジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等のポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、等のアルコキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ジブロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリブロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、テトラブロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等のポリブロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシジブロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシテトラブロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、等のアルコキシポリブロピレングリコール (メタ) ア

【0009】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。分子中に (メタ) アクリル基を 1 つ以上有するポリマー (A)、同じくオリゴマー (B)、同じくモノマー (C) 又はこれらの任意の 2 種以上の混合物、可塑剤 (D)、電解質 (E) 及び熱重合開始剤 (F) を含有する高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化に際して、硬化温度が熱重合開始剤の 10 時間半減期温度以上である本発明の高分子固体電解質は、膜強度の向上、柔軟性の付与、速硬化の達成等で優れた結果を与える。

【0010】本発明で用いる、分子中に (メタ) アクリル基を 1 つ以上有するポリマー (A) としては、例えば一般式 (1)

【0011】

【化1】

リレート等が挙げられる

【0014】また、これら以外のエチレン性不飽和单量体 (例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 α -メチルスチレン等から選ばれる一種又は二種以上) を共重合させてよい。

【0015】上記ポリマー (A') の分子量は約 1000 ~ 500000 が好ましい。グリジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイド等の使用量は、ポリマー (A') の製造に使用する不飽和单量体全量に対して 0.1 ~ 90 重量% が好ましく、特に好ましくは 1 ~ 50 重量% である。0.1% 以下だと強度の弱い膜となる傾向が、また 90% 以上だとイオン伝導度が低くなるという傾向がそれぞれ認められるので好ましくない。

【0016】前記ポリマー (A') は、公知の重合法、例えば、溶液重合やエマルジョン重合等によって得られる。溶液重合を用いる場合は、エチレン性不飽和单量体混合物を、有機溶剤中で重合開始剤を添加して窒素気流下に加熱攪拌する方法によって重合させる。ここで使用しうる有機溶剤の例としては、例えば、エタノール、ブロノール、イソブロノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等

の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジブロピレングリコールメチルエーテル等のポリピロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。

【0017】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることができ、反応温度は、40～150℃、反応時間は1～50時間が好ましい。

【0018】分子中に1つ以上の(メタ)アクリル基を有するポリマー(A)は、上記で得られた共重合体(A')と1分子中に不飽和二重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(例えば、(メタ)アクリル酸等)とを反応させて得られる。上記共重合体(A')のエポキシ基1当量に対して、1分子中に不飽和二重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物は0.8～1.1当量反応させるのが好ましい。

【0019】反応を促進させるために反応触媒としてトリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の塩基性化合物を反応液中に0.1～1重量%添加するのが好ましい。反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、メトキシフェノール、メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等)を反応液中、0.05～0.5重量%添加するのが好ましい。反応温度は、通常90～150℃、反応時間は、5～40時間が好ましい。

【0020】本発明で用いる分子中に(メタ)アクリル基を1つ以上有するオリゴマー(B)の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、o-クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸等との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール等のポリオール化合物とトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレートの反応物であるウレタン(メタ)アクリレート類、エチレングリコール、ジエチ

レングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のポリオール化合物とアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸等の多塩基酸化合物と(メタ)アクリル酸等との反応物であるポリエステル(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0021】本発明用いる分子中に(メタ)アクリル基を1つ以上有するモノマー(C)の具体例としては、例えば、カルビトール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリオキシエチルトリ(メタ)アクリレート等を挙げができる。

【0022】本発明では、可塑剤(D)を用いる。本発明の組成物中に低分子の化合物を可塑剤(D)として添加すると、硬化して得られる高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上する。可塑剤(D)の添加量は、(A)、(B)、(C)又はこれらの任意の2種以上の混合物100重量部に対して50～1500重量部が好ましく、100～1000重量部が特に好ましい。この添加量が多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度は高くなるが、多過ぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。

【0023】使用できる可塑剤(D)としては、(A)、(B)、(C)又はこれらの任意の2種以上の混合物との相容性が良好で、誘電率が大きく、沸点が70℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。このような可塑剤(D)としては、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート等のカーボネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホラン、リン酸エステル類等が挙げられる。これらの内で、オリゴエーテル類及びカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0024】本発明では、電解質(E)を用いる。本発明の組成物中の電解質の割合は0.1～50重量%の範囲が好ましく、1～30重量%が特に好ましい。電解質が多すぎるとイオンの移動が大きく阻害され、逆に少なすぎるとイオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0025】本発明で使用する電解質としては、特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、硬化して得られる高分子固体電解質中の解離定数が大きいことが望まし

く、アルカリ金属塩、 $(CH_3)_4NBF_4$ 等の4級アンモニウム塩、 $(CH_3)_4PBf_6$ 等の4級ホスホニウム塩、 $AgClO_4$ 等の遷移金属塩あるいは塩酸、過塩素酸、ホウツ化水素酸等のプロトン酸が使用出来、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩または遷移金属塩の使用が好ましい。

【0026】使用しうるアルカリ金属塩の具体例としては、例えば $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiAsF_6$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 NaI 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等を挙げることができる。

【0027】本発明で使用する熱重合開始剤(F)の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド及びシクロヘキサンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-1-2-ハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド及びt-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、2, 4-ジシクロベンゾイルパーオキサイド、o-シクロベンゾイルパーオキサイド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びp-シクロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジー(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジーt-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジー(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3及びトリスー(t-ブチルパーオキシ)トリアジン等のジアルキルパーオキサイド、1, 1-ジーt-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジーt-ブチルパーオキシクロヘキサン、2, 2-ジー(t-ブチルパーオキシ)ブタン、4, 4-ジーt-ブチルパーオキシバレリックアシッド-n-ブチルエステル及び2, 2-ビス(4, 4-ジーt-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール、2, 4, 4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシノナデカノエート及びt-ブチルパーオキシビラート等のアルキルパーエステル、2, 2, 4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-イソブチラート、ジーt-ブチルパーオキシ-ヘキサヒドロテレフタラート、t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセ

テート、t-ブチルパーオキシベンゾエート及びジー t-ブチルパーオキシトリメチルアジペート等のアルキルパーエステル、ジー3-メトキシパーオキシジカーボネート、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 6-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン及びジエチレングリコール-ビス(t-ブチルパーオキシカーボネート)等のパーカーボネート等の有機過酸化物、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオン-アミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオン-アミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチル-ブロピオナミド)ジハイドレート、アゾジーt-オクタン及び2-シアノ-2-ブロピルアゾホルムアミド等のアゾ化合物が挙げられ、これらは単独で用いてもよく又2種以上を混合してもよい。

【0028】本発明において高分子固体電解質用樹脂組成物は、前記(A)、(B)、(C)又はこれらの任意の2種以上の混合物と可塑剤(D)と電解質(E)及び熱重合開始剤(F)と混合し、場合によっては、他のポリマー(G)及び/または溶媒を添加し、均一に混合することにより得ることができる。溶媒を用いる場合には、重合を阻害しない溶媒であればいかなる溶媒でも良く、例えばテトラヒドロフラン、トルエン等を用いることができる。

【0029】本発明においては、上記高分子固体電解質用樹脂組成物を加熱、重合し、硬化することにより高分子固体電解質を得る。高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化に際して、その硬化温度は熱重合開始剤の10時間半減期温度以上である。硬化温度が熱重合開始剤の10時間半減期温度以下の場合、重合反応が遅く、硬化収縮が大きいため、固体電解質中の可塑剤が漏れて、均一な固体電解質ができない。硬化温度が熱重合開始剤の10時間半減期温度以上の場合、重合反応が速やかに進行し、可塑剤の液漏れのない、液保持性のよい固体電解質を得ることができる。

【0030】本発明において、必要により使用される前記ポリマー(G)としては、例えばポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリスチレン、ポリホスファゼン類、ポリシロキサンあるいはポリシラン等が挙げられる。これらポリマー(F)の使用量は、(A)、(B)、(C)又はこれらの任意の2種以上の混合物100重量部に対して、0~100重量部を使用

するのが好ましい。

【0031】本発明の高分子固体電解質は、上記の高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化物からなる。この硬化物は、上記の高分子固体電解質用樹脂組成物を加熱して重合、硬化させることにより得られる。特に、上記の高分子固体電解質用樹脂組成物をシート（膜、フィルム）状等の形状に成形後に加熱して重合、硬化させ、シート状重合物とすることが好ましく、加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。シート状の高分子固体電解質を製造する場合、通常ロールコーテー、ディップコーテー、カーテンコーテー等の各種コーテー等により支持体上に上記の高分子固体電解質用樹脂組成物を塗布し、上記条件で加熱して該樹脂組成物を硬化させればよい。支持体としては、例えばアルミ蒸着PETフィルム等が挙げられる。表面の硬化をより確実にするために、その後、他の支持体を該樹脂組成物の硬化被膜の表面に積層し、さらに加熱してもよい。他の支持体としては、例えばポリプロピレンフィルム等が挙げられる。支持体は、通常、除去して使用される。シート状の高分子固体電解質を製造する場合、そのシートの膜厚は、通常5~200μm、好ましくは10~100μmある。

【0032】本発明のポリマー電池は、上記の高分子固体電解質が負極活物質と正極活物質で狭持された構造を有する。このポリマー電池は、シート状のものが好ましく、このために高分子固体電解質、負極活物質、正極活物質のいずれもがシート状のものを使用するのが好ましい。

【0033】電池に用いる負極活物質としては、後述のように、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のもの及びこれらの混合物を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。従って、かかる負極を用い、アルカリ金属イオンをキャリアーとする電池に用いる場合の高分子固体電解質中の電解質としては、アルカリ金属塩が必要となる。このアルカリ金属塩の種類としては、例えば、Li₁CF₃SO₃、LiPF₆、LiClO₄、LiI、LiBF₄、LiSCN、LiAsF₆、NaCF₃SO₃、NaPF₆、NaClO₄、NaI、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KPF₆、KI等を挙げることができる。この中で負極活物質としてアルカリ金属またはアルカリ金属合金を使用する場合、負極活物質としてはリチウムまたはリチウム合金を用いた場合が高電圧、高容量であり、かつ薄膜化が可能である点から最も好ましい。この場合、アルカリ金属塩の種類としては、例えばリチウム塩が好ましい。また、炭素材負極の場合には、アルカリ金属塩だけでなく、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩等各種プロトン酸が使用できる。

【0034】電池の構成において、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料のようなアルカリ金属

イオンをキャリアーとする低酸化還元電位の電極活物質（負極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム合金、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また、炭素材料もLi⁺イオンを吸蔵した場合、低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。Li⁺イオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセノ、C60、C70等のフラーレン類等が挙げられる。

【0035】電池の構成において、正極に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）またはこれらの混合物を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、Li₁xC₀O₂やLi₁xM_nO₂等の形でLi⁺元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このようなLi⁺元素を挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、Li₁₂CO₃等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理する方法によって正極の材料が調製できる。

【0036】また柔軟で、薄膜にし易いという点では、正極に導電性高分子を使用することが好ましい。導電性高分子としては、例えばポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリバラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。これらの電池あるいは電極において電極活物質として用いられる導電性高分子は、後述のような化学的あるいは電気化学的方法あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

【0037】また、正極に使用できる炭素材料としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、フッ化黒鉛、ピッチ系炭素、ポリ

アセン等が挙げられる。また、本発明の電池あるいは電極において電極活物質として用いられる炭素材料は、市販のものを用いることができ、あるいは公知の方法に従って製造される。本発明の電極あるいは電池における正極活物質として、有機溶媒可溶性のアニリン系重合体を用いると、成形を溶液塗布で行なうことができるので有利であり、薄膜電池を作製する場合に極めて有利である。アニリン系重合体としては、例えばポリアニリン、ポリ- α -トルイジン、ポリ- m -トルイジン、ポリ- α -アニシジン、ポリ- m -アニシジン、ポリキシリジン類、ポリ-2, 5-ジメトキシアニリン、ポリ-2, 6-ジメトキシアニリン、ポリ-2, 5-ジエトキシアニリン、ポリ-2, 6-ジエトキシアニリン、ポリ- m -エトキシアニリン及びこれらの共重合体を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、アニリン誘導体から導かれる繰り返し単位を有する重合体であれば良い。また、有機溶媒可溶性のアニリン系重合体の側鎖の導入量は、多いほど溶解性という点では都合が良いが、導入量が増加するほど、正極としての重量あたりの容量が低下するというマイナス面が表れる。従って、好ましいアニリン重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリ- α -トルイジン、ポリ- m -トルイジン、ポリ- α -アニシジン、ポリ- m -アニシジン、ポリキシリジン類が挙げられる。

【0038】本発明のポリマー電池は、例えばシート状にした本発明の高分子電解質にシート状にした負極及び正極を貼り合わせることにより得られる。なお、シート状の負極や正極は、例えば正極活物質または負極活物質をシート状にした後、本発明の高分子固体電解質用樹脂組成物を含浸させ、次いで加熱して硬化させることにより得られる。

【0039】

【実施例】以下に本発明について実施例により更に具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明がこれらによってなんら制限されるものではない。又、「部」とあるのは重量部の意味である。

【0040】合成例1 ((A') の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート70部、グリジルメタクリレート30部、プロピレンカーボネート100部、ベンゾイルパーオキサイド3部を加え、窒素気流下、75°Cで5時間反応を行い、固形分50重量%、重量平均分子量20000 (GPC法) の重合体溶液 (A') を得た。

【0041】合成例2 ((A) の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、合成例1で得た重合体溶液300部、アクリル酸22.8部、メチルハイドロキノン0.16部、トリフェニルホスフィン0.9部、プロピレンカーボネート22.8部を加え、

混合溶解し、95°Cで32時間反応させ、固形分50重量%、重量平均分子量23000 (GPC法) の重合体溶液 (A) を得た。

【0042】実施例1

合成例2で得た重合体溶液 (A) 3.0 g、プロピレンカーボネート (PC) 10.0 g、LiClO₄ 1.3 g、カドックスB-CH50 (ベンジルパーオキサイド、10時間半減期温度=72°C、化薬アクゾ(株)製) 0.02 gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム (30 μm) のアルミ上にコーティングを用いて厚さ30 μmに塗布後、80°Cで5時間加熱することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムの25°C、-20°Cでのイオン伝導度を測定したところ、 1×10^{-3} s/cm (25°C)、 4×10^{-4} s/cm (-20°C) であり、高分子固体電解質からの液 (プロピレンカーボネート) 漏れはなかった。

【0043】実施例2

UX-3301 (ウレタンアクリレートオリゴマー (B)、日本化薬(株)製) 1.5 g、プロピレンカーボネート (PC) 10.0 g、LiClO₄ 1.3 g、カドックスB-CH50 (化薬アクゾ(株)製) 0.02 gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム (30 μm) のアルミ上にコーティングを用いて厚さ30 μmに塗布後、80°Cで5時間加熱することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムの25°C、-20°Cでのイオン伝導度を測定したところ、 1×10^{-3} s/cm (25°C)、 4×10^{-4} s/cm (-20°C) であり、高分子固体電解質からの液 (プロピレンカーボネート) 漏れはなかった。

【0044】実施例3

THE-330 (エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (C)、日本化薬(株)製) 1.5 g、プロピレンカーボネート (PC) 10.0 g、LiClO₄ 1.3 g、カドックスB-CH50 (化薬アクゾ(株)製) 0.02 gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム (30 μm) のアルミ上にコーティングを用いて厚さ30 μmに塗布後、80°Cで5時間加熱することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムの25°C、-20°Cでのイオン伝導度を測定したところ、 1×10^{-3} s/cm (25°C)、 4×10^{-4} s/cm (-20°C) であり、高分子固体電解質からの液 (プロピレンカーボネート) 漏れはなかった。

【0045】実施例4

合成例2で得た重合体用液 (A) 2.0 g、THE-330 (エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (C)、日本化薬(株)製) 0.5

g、プロピレンカーボネート (PC) 10.0 g、LiClO₄ 1.3 g、カドックスB-CH50 (化薬アクゾ (株) 製) 0.02 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム (30 μm) のアルミ上にコーテーを用いて厚さ30 μmに塗布後、80°Cで5時間加熱することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムの25°C、-20°Cでのイオン伝導度を測定したところ、 1×10^{-3} s/cm (25°C)、 4×10^{-4} s/cm (-20°C) であり、高分子固体電解質からの液 (プロピレンカーボネート) 漏れはなかった。

【0046】実施例5

THE-330 (エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (C)、日本化薬 (株) 製) 1.5 g、プロピレンカーボネート (PC) 10.0 g、LiClO₄ 1.3 g、カドックスB-CH50 (化薬アクゾ (株) 製) 0.02 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム (30 μm) のアルミ上にコーテーを用いて厚さ30 μmに塗布後、100°Cで5時間加熱することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムの25°C、-20°Cでのイオン伝導度を測定したところ、 1×10^{-3} s/cm (25°C)、 4×10^{-4} s/cm (-20°C) であり、高分子固体電解質からの液 (プロピレンカーボネート) 漏れはなかった。

【0047】比較例

THE-330 (エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (C)、日本化薬 (株)

製) 1.5 g、プロピレンカーボネート (PC) 10.0 g、LiClO₄ 1.3 g、カドックスB-CH50 (化薬アクゾ (株) 製) 0.02 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム (30 μm) のアルミ上にコーテーを用いて厚さ30 μmに塗布後、60°Cで5時間加熱することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムの25°C、-20°Cでのイオン伝導度を測定したところ、 1×10^{-3} s/cm (25°C)、 4×10^{-4} s/cm (-20°C) であり、高分子固体電解質から液 (プロピレンカーボネート) 漏れしていた。

【0048】上記の結果より、本発明の樹脂組成物を硬化して高分子固体電解質を得る際に、その硬化温度を使用する熱重合開始剤の10時間半減期温度以上にすることにより、液漏れのない均一な高分子固体電解質が得られ、しかも、その高分子固体電解質は高イオン伝導性を有していることが明らかである。

【0049】

【発明の効果】分子中に (メタ) アクリル基を1つ以上有するポリマー (A)、同じくオリゴマー (B)、同じくモノマー (C) 又はこれらの任意の2種以上の混合物、可塑剤 (D)、電解質 (E) 及び熱重合開始剤 (F) を含有する高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化に際して、硬化温度を熱重合開始剤の10時間半減期温度以上すると、薄膜加工性に優れ、膜強度が良好で液漏れのない均一な薄膜が得られ、この薄膜は膜強度が良好で、また高イオン伝導性という特徴を有している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
テーマコード* (参考)
C08K 5/17
5/50
C08L 101/06

識別記号

F1

C08K 5/17
5/50
C08L 101/06

F ターム(参考) 4F071 AA39 AE04 AE06 AE15 AH12
BC01
4J002 CD192 CF272 CH051 CK052
DD027 DE197 DG047 DH007
DK007 ED026 EH006 EH079
EK008 EP016 ET006 EU026
EV206 EW046 FD026 FD117
G000
4J027 AB02 AB15 AB16 AB17 AB22
AB23 AB24 AC02 AC03 AC06
AE02 AG03 AG04 BA07 BA19
BA26 BA28 CA24 CA25 CA26
CA27 CB03 CC02
5H029 AJ02 AJ14 AM03 AM04 AM07
AM16 CJ02 DJ09 EJ13 HJ14